

⑬ 日本国特許庁 (JP)
⑭ 公開特許公報 (A)

⑮ 特許出願公開
昭55-139435

⑯ Int. Cl.⁷
C 08 J 9/12
C 08 L 27/06
H (C 08 L 27/06
33/00)

識別記号
庁内整理番号
7365-4F
7019-4J

⑰ 公開 昭和55年(1980)10月31日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 11 頁)

⑱ 発泡性塩化ビニル系樹脂組成物

⑲ 発 明 者 栄口吉次
茨城県鹿島郡波崎町矢田部9809
の7

⑳ 特 願 昭54-46711
㉑ 出 願 昭54(1979)4月18日
㉒ 発 明 者 北村肇
市原市青葉台6-3161-1
㉓ 発 明 者 今田潔
大宮市大和田町2の201の9

㉔ 出 願 人 信越化学工業株式会社
東京都千代田区大手町2丁目6
番1号
㉕ 代 理 人 弁理士 山本亮一

明 細 書

1. 発明の名称

発泡性塩化ビニル系樹脂組成物

2. 特許請求の範囲

(イ) 断粒ビニル含有量0~40重量%、平均
重合度300~2000、空隙体積が樹脂
1gあたり0.20cc以下である塩化ビニル
系重合体に対して、断点が90℃以下の断
断炭化水素または断断炭化水素ハロゲン化炭化
水素から選ばれる少なくとも1種類を1重
量%以上含浸させてなる塩化ビニル系樹脂
100重量部。

(ロ) 断断炭化水素 0.01~20重量部、

(ハ) 25℃における還元粘度が3.0dl/g
以上のアクリル系樹脂 0.5~3重量部。
および

(ニ) 分解型発泡剤 0~5重量部、

- 1 -

からなる発泡性塩化ビニル系樹脂組成物

3. 発明の詳細な説明

この発明は発泡性塩化ビニル系樹脂組成物に関
するものである。

従来、塩化ビニル系樹脂組成物の製造方法とし
ては、たとえば(1)塩化ビニル系樹脂に、分解
によりガス状体となる、いわゆる分解型発泡剤を
添加混合し、これを押出成形機あるいは射出成形
機などを使用して加熱成形発泡させる方法、(2)
塩化ビニル系樹脂と可塑剤とを混和してペースト
状とし(プラスチック)、これを機械的に発泡さ
せるか、または該プラスチックに分解型発泡剤を
添加混合したもの、加熱してゲル化とともに発泡
させ、目的の製品とする方法、(3)分解型発泡
剤を含有する配合物を、該発泡剤の分解温度以下
であらかじめロール成形したもの、加熱して発泡
体とする方法、(4)食塩中に、塩化ビニル系樹
脂と分解型発泡剤(必要に応じてさらに発泡性有

- 2 -

発泡剤、膨脹性を有する有機溶剤および軟化剤を使用)を充てんし、これを加圧加熱して溶融ゲル化させたのち冷却し、ついで再び加熱して発泡させる方法などが知られている。

しかしながら、上記した(1)～(3)の方法には堅固なし準硬質の高発泡体を得ることができない。(4)の方法にはこの方法がバッチ式であり、また製造工程が複雑で発泡体を得るのに多大の時間を要するため、最終的に得られる製品がコスト高なものになるというそれぞれの欠点がある。

本発明は上記した従来の欠点をともなうことなく、目的とする発泡体製品を容易に得ることが出来る発泡性塩化ビニル系樹脂組成物を提供しようとするものであつて、これは

- (イ) 樹脂ビニル含有量0～40重量%、平均重合度300～2000、空隙体積が樹脂1gあたり0.20cc以下である塩化ビニル

- 3 -

微細なセル構造を有する高発泡体を連続的に低コストで得ることができるという顕著な効果を有する。

本発明において主成分とされる(イ)成分としての塩化ビニル系樹脂は前記したように樹脂ビニル含有量0～40重量%、平均重合度300～2000、空隙体積が樹脂1gあたり0.20cc以下である塩化ビニル系重合体に対して、沸点が90℃以下の脂肪族炭化水素または脂肪族ハロゲン化炭化水素から選ばれる少なくとも1種類を1重量%以上含有させてなるものであることが必要とされる。

ここに使用される塩化ビニル系重合体は、平均重合度が300～2000の範囲にあり、かつ空隙体積、すなわち水銀圧入式ボロメーターにより測定したマイクロアーク(水銀圧入圧1～100g/cm²における刻的値で、重合体粒子の有する孔隙(空隙)が約30μm程度以下の空隙体積)が

- 5 -

特開55-139435(2)

系重合体に対して、沸点が90℃以下の脂肪族炭化水素または脂肪族ハロゲン化炭化水素から選ばれる少なくとも1種類を1重量%以上含有させてなる塩化ビニル系樹脂100重量部、

(ロ) 炭形吸剤 0.01～20重量部、

(ハ) 25℃における還元粘度が30.44/dl以上のアクリル系樹脂 0.5～30重量部、

および

(ニ) 分解型発泡剤 0～8重量部、

からなるものである。

これを説明すると、本発明者は発泡性塩化ビニル系樹脂組成物について新研究を重ねた結果、これには上記した(イ)～(ニ)成分からなる組成物がきわめて有効であることを見出し本発明を完成したものである。すなわち、本発明の組成物は押出成形法、圧縮成形法あるいは射出成形法などの一般成形法によつて成形することにより、均一

- 4 -

重合体1gあたり0.20cc以下(好ましくは0.10cc以下)であることが必要とされる。

これは、重合度が300未満であると最終的に得られる発泡体製品がもろく、機械強度の劣るものとなり、他方重合度が2000を超えると成形時において樹脂の流動粘度が高くなり、ゲル化性が悪く、発泡度が高くなりからである。

また、空隙体積が重合体1gあたり0.20cc以上のもので使用した場合には発泡剤の添量が少なくその保持力が小さいものとなり、かつ含浸量が少なく、また、成形加工時においても発泡剤が逸散しやすく、樹脂樹脂中への保持量がさらに低下し高発泡体を得られにくくなる。

上記塩化ビニル系重合体の種類としては塩化ビニル重合体単独あるいは塩化ビニルを主体とする共重合体、グラフト共重合体、さらにはポリマーブレンドなど各種のものが包含されるが、とくに塩化ビニルと酢酸ビニルとの共重合体を使用す

- 6 -

ることが好ましい。このような共重合体を使用した場合には、発泡剤の含有および保持効果が良好で、さらに成形時における樹脂のゲル化性がよい。ため体積膨張度の低下がもたらされ、高粘度の発泡体が容易に得られやすくなる。しかしながら共重合体中の酢酸ビニルの含有量は40重量%以下とすることが必要であり、これは酢酸ビニルの含有量を40重量%を越えるような量としてもそれはど顕著な効果が得られず、かえって機械的特性あるいは熱安定性などの物性が低下するようになる。

なお、塩化ビニルと共重合可能な酢酸ビニル以外のモノマーとしては塩化ビニリデン、アクリル酸およびそのエステル、メタクリル酸およびそのエステル、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、マレイン酸およびそのエステルもしくは無水物、フマル酸およびそのエステル、エチレン、プロピレンなどのオレフィン、ビニルエーテルなどの1種もしくは2種以上があげられ、また、ポ

- 7 -

リメチル、塩化ノブレン、クロロホルム、四塩化炭素、塩化エチル、塩化エチラデン、トリクロロエチレン、1, 2-ジクロロエタン、トリクロロフルオロメタン、ジクロロフルオロメタン、トリクロロフルオロメタン、プロモトリフルオロメタン、テトラフルオロメタン、ジクロロフルオロメタン、クロロトリフルオロメタン、プロモトリフルオロメタン、トリフルオロメタン、トリクロロトリフルオロエタン、ジクロロテトラフルオロエタン、ジプロモテトラフルオロエタン、クロロペンタフルオロエタン、ヘキサフルオロエタン、クロロリフルオロエタン、シフルオロエタンなどが例示される。これらはその使用に当たっては1種類に限定されるものではなく2種類以上を同時に使用してもよい。

この(イ)成分は、前記した塩化ビニル系樹脂に発泡剤の1種もしくは2種以上を含有させることにより調製されるが、この発泡剤の塩化ビニル

- 8 -

特開昭55-139435(3)

リマ-ブレンドに使用される樹脂としては、塩化ビニル樹脂と反応性のよい適量の重合体、たとえばポリ塩化ビニリデン、エチレン-酢酸ビニル共重合体、A B 8樹脂、M B 8樹脂、塩素化ポリエチレン、あるいはN B 8、B B 8などの合成ゴムなどがあげられる。

また、この(イ)成分において上記したような塩化ビニル系重合体に含有させる発泡剤は、割合が90%以下(好ましくは70%以下)の脂肪族炭化水素または脂肪族ハロゲン化炭化水素発泡剤であることが必要とされるが、これは割合が90%以上のものを使用した場合は、発泡剤の効果が著しく、セル構造が均一な発泡体を得られないからである。

このような脂肪族炭化水素またはハロゲン化炭化水素発泡剤としては、具体的にはプロパン、ブタン、イソブタン、ペンタン、ネオペンタン、n-ヘキサン、イソヘキサン、ローヘキサン、塩化

- 9 -

形炭素に対する含有量は数値的に得ようとする発泡体の発泡効率により決定されるもので本発明においては1重量%以上、好ましくは2〜30重量%の範囲とすることが必要とされる。これは含有量が1重量%未満であると十分な発泡効果が得られず良好な発泡体を得られないからである。

この(イ)成分の調製は、塩化ビニル系樹脂と発泡剤とを均一に混合せればよいが、具体的には粉末状の塩化ビニル系樹脂と発泡剤とを直接混合するか、あるいはとくに発泡剤が常温、常圧でガス状のものである場合には、かくはん機付の耐圧容器を使用し、これに分散剤および水を仕込んだのち、この水性媒体中に塩化ビニル系樹脂を懸濁させ、この懸濁液中に発泡剤を添加もしくは圧入しかくはん下に内容物を0〜90℃に加熱し3〜30時間かくはん混合し、ついで脱水し、比較的低温にて遠心乾燥すればよく、こうすることにより発泡剤含有塩化ビニル系樹脂が得られる。

- 10 -

つぎに、本発明において使用される(ロ)成分としての核形成剤としては、たとえば、炭酸カルシウム、タルク、硫酸バリウム、増粘剤シリカ、酸化チタン、クレー、酸化アルミニウム、ベントナイト、けいそう土などの無機物質、あるいはくえん酸、珪石酸、しゅう油などの有機酸もしくはほう酸などの酸と、ナトリウム、カリウム、アンモニウムの重炭酸塩もしくは炭酸塩との組合せからなるものなどをあげることができる。

なお、この核形成剤はそれが固形状ないし粉状である場合には平均粒子径が $3\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $10\mu\text{m}$ 以下の微粉末状物であることがよい。これは粒子径が $3\mu\text{m}$ 以上のものを使用した場合には、成形時における組成物の流動性が悪くなり、表面光沢が低下し、また発泡機構が生じるほか、発泡密度が不均一となるからである。

この(ロ)成分の使用量は上記(イ)成分100重量部に対して0.01~20重量部の範囲とする

- 11 -

する高発泡体を得ることができる。

上記効果を達成するためには、(ハ)成分は塩化ビニル系樹脂のゲル化を均一に促進し、層状に樹脂粘度を上げ、ゴム弾性を与え、かつ塩化ビニル系樹脂の高発泡時の引張り強さあるいは伸び率などを向上し得るもの、すなわち、0.1g/100m²クロロホルム溶液中で25℃にて測定した還元粘度が3.0以上、好ましくは5.0以上であり、使用する塩化ビニル系重合体の重合度より大きく、かつ相溶性の良好な高重合度のアクリル系樹脂を添加使用する必要がある。

このような目的で使用される最もよいアクリル系樹脂としては、メタクリル酸メチルを主体(60~95重量%)とする共重合体たとえばノブアクリル酸メチルとアクリル酸エステルからなる共重合体およびこれらと共重合可能な単量体との共重合体があげられる。

上記したアクリル酸エステルとしては、アクリ

- 12 -

特開55-139435(4)

ことが必要とされるが、これは該使用量が上記範囲未満では堅固なセルあるいは均一なセル構造を有する発泡体を得ることが困難となり、反面それが上記範囲よりも多くなると発泡倍率が低下し、また最終的に得られる製品の物性が劣るようになるほか、割れあれが生じるようになるからである。

また、本発明における(ハ)成分としてのアクリル系樹脂は、塩化ビニル系樹脂のゲル化を促進し、樹脂の樹脂粘度を上昇ないしは層状の粘度に調整し、高発泡時における樹脂の伸び率の向上および強度を高め発泡時における気孔の含みないし一相生成したセルの収縮を防ぐことにより、発泡時の分解ガスを樹脂中にすみやかに保持し(外部への逸散を防止する)、目的とする良好な高発泡体を得るために使用するもので、この(ハ)成分はとくに上記した(ロ)成分および後述する(ニ)成分と併用することにより著しい効果を示し、結果として外装のすぐれた均一微細なセル構造を有

- 12 -

ル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸-n-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸-2-エチルヘキシルなどが例示され、またそれらと共重合可能な単量体としては、スチレン、不飽和エーテル、ビニルエステル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸-n-ブチル、メタクリル酸-2-エチルヘキシルなどのメタクリル酸メチル以外のメタクリル酸エステルなどが例示される。

なお、上述のアクリル系樹脂として、乳化重合品を使用することにより、前述した効果のほかはこの組成物を押出機を用いて成形する際の食込みがよくなり、原料供給口における閉塞などがおこらず、安定して原料を供給することが可能となり、かつ押出機の圧力、トルク、押出量が一定し安定して発泡製品を得ることができる。

また、アクリル系樹脂は使用される主剤としての塩化ビニル系の重合度が高ければそれに応じてより高重合度のものを使用することが望ましい。

- 13 -

この(ハ)成分の使用量は上記(イ)成分

100重量部に対して0.5~30重量部、好ましくは3~20重量部の範囲とすることが必要とされるが、これは使用量が0.5重量部未満では前記したような効果が得られず、他方30重量部以上使用しても多量添加による特別の効果は得られず、塩化ビニル系重合体が本来有する脆性などがかえって低下するようになるからである。

本発明において必要に応じ使用される(ニ)成分としての分解剤発泡剤は、セルをより均一化および微細化するほか、形状保持性を良好にする効果が期待されるが、本発明においてはこの(二)成分は上記(イ)成分中の塩化ビニル系重合体の成形温度よりも低い温度で分解してガスを発生するものであるものが好ましい。

このような分解剤発泡剤としては、たとえばアゾカルボンアミド、アゾビスイソブチロニトリル、ジアゾミノベンゼン、ジエチルアゾカル

- 15 -

基の能率な向上がみられず、逆に発泡機構が生じたり、表面状態が悪くなるからである。

なお、本発明においては、しゅう酸、クエン酸、他石炭酸、尿素、亜鉛化合物、無機化合物などの分解剤を用いて分解温度を調整し、塩化ビニル系重合体の加工温度以下で分解しガスを発生するようにすることが必要である。

本発明の組成物は上記(イ)~(ニ)成分をヘンセルミキサーなどの混合機を使用して均一に混合することにより調製されるが、この混合にあたっては脂肪族炭化水素類の逸散を防止する観点から比較的低温でそれらを混合することが必要である。

本発明の組成物を使用して実際に発泡体を製造するにあたっては、上述のようにして調製した組成物を公知の方法に準じ加熱して発泡成形するのであるが、これにはたとえば押出成形法あるいは射出成形法を用いて成形する方法、金型に組成物

- 17 -

特開55-139435 (5)

ボキレレート、ジイソプロピルアゾカルボキレレート、ジアゾミノベンゼンなどのアゾ系発泡剤、 N, N' -ジエチルソベンタメチレンチトラミン、 N, N' -ジノタル-N、 N' -ジニトロテラフルアミドなどのニトロ系発泡剤、ベンゼンスルホニルヒドラジド、トルエンスルホニルヒドラジド、 D, D' -オキシビス(ベンゼンスルホニルヒドラジド)、 S, S' -ジスルホニルヒドラジドフェニルスルホニル、トルエンジスルホニルヒドラゾン、チオビス(ベンゼンスルホニルヒドラジド)、トルエンスルホニルアジド、トルエンスルホニルセミカルバジド、 $4, 4'$ -オキシビス(ベンゼンスルホニルヒドラジド)などのスルホニルヒドラジド系発泡剤あるいは重炭酸ナトリウムなどがあげられる。

この(ニ)成分の使用量は上記(イ)成分100重量部に対して5重量部以下とされるが、これは5重量部以上使用しても上記したような効

- 16 -

果を充分に加圧成形する方法などをあげることができる。

なお、本発明の組成物には、さらに必要に応じて安定剤、滑剤、可塑剤、改質剤、界面剤、発泡調整剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、発泡防止剤、顔料あるいは無機質充填剤などを本発明の目的を損なわない範囲で使用することは何ら差支えない。

つぎに本発明の実施例をあげるが、脂肪族炭化水素または脂肪族ハロゲン化炭化水素の含有量および置換体は下記のようにして決定したものである。

○脂肪族炭化水素または脂肪族ハロゲン化炭化水素の含有量：脂肪族炭化水素または脂肪族ハロゲン化炭化水素を含有させた塩化ビニル系重合体を温度130℃で3時間加熱し、加熱前に対する減少量(重量)を比較して、その加熱減少をもつて含有量とした。

- 18 -

◎実験装置：CARL BRERA 社製の水加圧入式
エロメーター（モデル70H）を使用し、
1～100 kg/cm²の圧力まで水を圧入して
測定を行い系化ビニル系混合物1 g当りの容
積（cc）をもつて示した。

実測例1～15、比較例1～9

内容物より多くかく押出付ステンレス製オー
トグラフに下記の表1に示すような種類の加
化ビニル-脂肪ビニル共重合体または加化ビニ
ル重合体粉末100.0 g、加水200.0 g、部
分けん化ポリビニルアルコール1.0 gおよび表
1に示す種類および量の脂肪族酸化水素または
脂肪族ハロゲン化酸化水素（以下これらを単に
発泡剤と記す）を添加もしくは圧入し、か
く押下に温度70℃で8時間混合処理した。含
水物性常成まで冷却し揮発分を減じ、温度
40～50℃で約8時間過乾燥した。

- 19 -

スクリーン長さ 750目
スクリーン目網比 3.0
グリス 乳鉢係Rでランドが
100目
スクリーン 80メッシュおよび100
メッシュのもの各1枚
レンジング温度 C₁ 60～120℃
C₂ 100～160℃
C₃ 120～180℃
グリス温度 100～130℃
刷 毛 数 50回/分

（発 泡 剤）

TCFM：トリクロロフルオロメタン、
沸点23.7℃
TEOPF：テトラクロロフルオロエタ
ン、沸点92.8℃
I 40：イソオクタン、沸点98℃

- 21 -

特開55-139435 (6)

こうして得た含泡剤について発泡剤の含
浸率（重量%）を調べ、その結果を表1中に示
した。なお、これらの含泡剤は室温（20℃）
で1週間保存し、発泡剤の含浸率がどの程度低
下するかを調べて見たが、いずれも5～9%程
低であつた。

つぎに、上記各浸透率100重量部、すなわ
ち定容25重量部、スチアリン酸カルシウム1重
量部および表1に示すような種類および量の加
化ビニル、脂肪ビニル共重合体およびアクリル系樹脂を
配合した。この配合物を下記に示すような押出
金具で押出成形し、丸筒状の発泡体を得た。こ
の発泡体について比重およびセル状態を調べそ
の結果を表1に示した。

なお、比較のために付いた実験結果を表2に
示した。

（押出金具）

スクリーン係数 2.5mm

- 20 -

（成形条件）

タルク：土灰カオリン（特）製、平
均粒径1～3μm
白鉛系：白石カルシウム（特）製、
炭酸カルシウム、平均粒径
0.02～0.03μm
オルペン：白石カルシウム（特）製、
コロイド性含水けい酸アル
ミニウムの有機複合体、平
均粒径0.5μm

（分解型発泡剤）

セルマイク133：三酸化硫（特）製、
アゾジカーボンアミド系化
合物、分解温度130～
150℃
PTB：パラトルエンスルホンと
フラジド、分解温度110℃

- 22 -

22
19
17

特開55-139435 (7)

A (RIN: アジビスイソブチロニト)

ル、分解温度100〜

115℃

高ソフ: 無機酸ナトリウム、分解温

度40〜150℃

【アクリル系樹脂】

B-1: アクリル酸メチル90重

アクリル酸エチル10重、
重々からなる共重合体。通

元結度1041/度(25℃)

【セル状結晶基準】

A: セル直径が500μm以下の微

細均一セル構造からなり、外形
すぐれている。

B: セル直径が500〜1000μm

であり、微細均一性に劣る。

C: セル直径が1000μm以上で

あり、セルが粗く均一性に劣る。

-23-

表 1

試 験 例	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
酢酸ビニル含有 率 (重量%)	5	10	0	10	10	10	10	25	10						
重合度 (P)	400	750	750	1000	1000	1000	1000	1700	850	同	同	同	同	同	同
重合体の 密度 (g/cm ³)	0.011	0.013	0.060	0.025	0.025	0.025	0.025	0.026	0.015	左	左	左	左	左	左
溶媒・仕込み (%)	TCFM 150	同	同	同	同	同	同	同	アクリル 300	アクリル 300	アクリル 300	TCFM 300	TCFM 300	TCFM 100	TCFM 200
同	アクリル 100	左	左	左	左	左	左	左				アクリル 300	アクリル 100	アクリル 400	
同	11.0	10.5	7.5	9.7	9.7	9.7	9.7	9.5	6.5	7.5	2.3	15.6	3.4	5.0	15.0
成形後の重量 および体積	アクリル 1.0	同	同	白鉛 1.0	白鉛 5	アクリル 0.5	同左	同左	同左	同左	同左	同左	同左	同左	同左
分岐点の位置 および体積	セパイク 133	PTA	PTA	PTA	PTA	PTA	同左	同左	同左	同左	同左	同左	同左	同左	同左
(重量%)	0	1.0	0.02	0.5	0.5	2	5	5	0	0	2.0	0.5			
アクリル系樹脂の 同および体積	B-1	同	同	同	同	同	同	同	同	同	B-1	同	同	同	同
(重量%)	10	左	左	左	左	左	左	左	左	左	5	左	左	左	左
重合体の比重 (g/cm ³)	0.065	0.065	0.060	0.054	0.052	0.053	0.046	0.065	0.080	0.071	0.085	0.055	0.090	0.089	0.045
セル状態	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A

-24-

表 2

比較例	1	2	3	4	5	6	7	8	9
重合体の組成									
酢酸ビニル含有量 (重量%)	10	10	0	10	45	10	10	同	同
重合度 (\bar{P})	290	800	1700	2100	1800	800	850	同	同
空隙体積 (cc/g)	0.015	0.030	0.25	0.31	0.015	0.030	0.018	左	左
処理									
乾燥・仕込量 (g)	TCFM 150 ブタン 200	同 左	同 左	同 左	同 左	同 左	TCFM 200	150 200	TCFM 200
樹脂中含浸量 (重量%)	8.0	7.8	2.7	3.8	6.3	7.8	10.3	7.6	1.3
結晶形成の程度および使用量 (重量%)	ブルク 0.01	同 左 1.0		0	ブルク 1.0	同 左 2.5	同 左 1.0	同 左	同 左
分岐型低分子の量および使用量 (重量%)			AIBN 1.0	0	セルマイク 133 8.0		セルマイク 133 0.5	同 左	0
アクリル系樹脂の増量および使用量 (重量%)				B-1 1.0		B-1 0.3	0	0	0
発泡体の比重 (ρ/cc)	0.15	0.40	1.1	1.1	0.75	0.80	0.78	0.93	0.79
セル状部	3	0	0	0	0	0	0	0	0
備 考	著しく もろい						発泡体の 収縮が著 しい	同 左	

- 25 -

実施例 15~23、比較例 10~15

内容物 100g のかく神液付きステンレス製オートクレーブに、重合ビニル-酢酸ビニル共重合体 (酢酸ビニル含有量 10 重量%、重合度 1850、空隙体積 0.023 cc/g) 80g、純水 50g、部分けん化ポリビニルアルコール 15g およびトリクロロフルオロメタン 6g を仕込み、これにブタン 3g を投入しかく神下に温度 70℃ で 3 時間加熱し、該重合体にトリクロロフルオロメタンおよびブタンを含浸させた。含浸後、室温まで冷却し、脱ガス後、適量分岐剤を用いて加水し、ついで温度 40~50℃ で過熱処理した (トリクロロフルオロメタン、およびブタンの合計含浸量 (発泡剤含浸量) は 12.0 重量%であった)。

つぎに上記含浸樹脂 100 重量部に、アクリル系樹脂を数滴、スチアレン酸カルシウム 1 重量部、ブルク 1 重量部、セルマイク 133 を

0.5 重量部および下記の数 4 に示すような種類および量のアクリル系樹脂を配合添加した。この配合物を下記に示すような押出条件で挤出成形し、丸棒状の発泡体を収得した。

この発泡体について、比重、セル構造、圧縮率 (ASTM D 1521) および吸げ強度 (ISO R 1209) を調べ、その結果を下記の表 3 に示した。なお、同表には比較データを併記した。

表 3 の結果から判るように、アクリル系樹脂として還元粘度のより高いものを採用すると、使用量を減じることが可能となり、また気泡形成性 (ガス保持性)、セルの安定性、収縮率の減少がもたらされ、還元粘度が小さかったり、添加量が少なすぎると硬さが著しく、発泡体の収縮が大となり、セルが粗くなる。

(押出機の種類および条件)

エクストルーダー 65mm

- 27 -

スクリュー長さ 1950mm
 スクリュー圧縮比 3.0
 ディス 開口部100×8mmの板状取用
 ディス使用
 シリンダー温度 $C_1 = 95^\circ\text{C}$
 $C_2 = 130^\circ\text{C}$
 $C_3 = 150^\circ\text{C}$
 ディス温度 120°C
 回転数 20回/分

(アクリル系樹脂)

E-2: アクリル酸メチル80重量%
 アクリル酸エチル10重量%か
 らなる共重合体、還元粘度
 4.5dl/g (25°C)
 E-3: アクリル酸メチル80重量%
 アクリル酸エチル10重量%か
 らなる共重合体、還元粘度
 -28-

特開昭55-139435(B)

7.0dl/g (25°C)
 E-4: アクリル酸メチル90重量%
 アクリル酸エチル10重量%か
 らなる共重合体、還元粘度
 11.0dl/g (25°C)
 E-5: アクリル酸メチル90重量%
 アクリル酸エチル10重量%か
 らなる共重合体、還元粘度
 15.3dl/g (25°C)
 E-6: アクリル酸メチル95重量%
 アクリル酸ブチル5重量%か
 らなる共重合体、還元粘度
 10.7dl/g (25°C)
 E-7: アクリル酸メチル80重量%
 アクリル酸エチル5重量%、ア
 クリル酸ブチル5重量%、ア
 クリル酸ブチル10重量%か
 らなる共重合体、還元粘度
 -29-

11.0dl/g (25°C)
 E-8: アクリル酸メチル80重量%
 アクリル酸エチル20重量%か
 らなる共重合体、還元粘度
 2.0dl/g (25°C)
 (比較のためのもの)

同定例24~30、比較例10

内容物10gのなかへ特許付メタクリル系オ
 ートクレープに、表4に示す塩化ビニル系重合体
 3g、純水5g、部分ケン化ポリビニルアルコ
 ール1.5gおよびトリクロロフルオロメタン
 500gを仕込む。これにブタン500gを添
 入し、かく拌下に70°Cで8時間加熱し、重合
 体にトリクロロフルオロメタンおよびブタン
 を含浸させた。含浸処理後、常圧まで冷却し、
 排ガス後、ろ過し、50°Cで8時間遠心分離し
 た。

-30-

つぎに、上記含浸樹脂100重量部に、すず
 系安定剤2重量部、ステアリン酸カルシウム1
 重量部、タルク1重量部、脂肪酸ナトリウム1
 重量部および表4に示す顔料および染料のアク
 リル系樹脂を配合し、これを表5例1と同様にし
 て押出成形して丸棒状発泡体を得た。この発泡
 体の物性を表4に示す。

表4の結果からわかるように、塩化ビニル系
 重合体の配合量が大きいほど、それに応じてア
 クリル系樹脂もより還元粘度の大きいものを使用
 することが望ましいこと、また前記ビニル含有
 量が少ない重合体であっても（成形温度の低
 い塩化ビニル系樹脂であっても）、発泡体を良
 好に製造することができ、均一なセルを有する
 良好な発泡体を得られる。

一方、塩化ビニル系重合体が比較的高粘度が
 低いものと系重合体である場合は、アクリル系
 樹脂が比較的低還元粘度の小さいものであっても

-31-

高発泡体が得られる。しかし、酢酸ビニル含有量の低い塩化ビニル系樹脂のときは高発泡体を得ることが困難となる。

- 32 -

表 3

例	高 発 泡 例								比 較 例					
	16	17	18	19	20	21	22	23	10	11	12	13	14	15
アクリル系樹脂 種類、重量部	E-2	E-2	E-4	E-4	E-7	E-6	E-5	E-5	E-5	E-8	E-2	E-2		
	10	6	5	5	6	2	5	25	0.3	5	10	10	0	0
									例1	例2	(+1)	(+2)	(+3)	(+4)
発泡体の物性														
比重 (g/cm ³)	0.048	0.048	0.043	0.050	0.049	0.067	0.042	0.050	0.23	0.25	0.12	0.096	0.16	0.15
セル状態	A	A	A	A	A	A	A	A	0	0	0	B	0	0
圧縮率 (R_p/cm)	3.4	3.4	3.0	4.5	4.4	2.3	3.0	2.6	21.0	22.3	-	-	-	-
膨げ率 (R_p/cm)	2.7	2.6	3.0	4.3	4.0	2.3	2.1	4.5	22.3	22.4	-	-	-	-

(+1) 新形成剤および分解剤を全く使用せず。

例1 : ディスの中において発泡し、破泡し、発泡後の収縮大。

(+2) 新形成剤を全く使用せず。

例2 : 例 上

(+3) アクリル系樹脂および分解剤を全く使用せず。

(+4) アクリル系樹脂を全く使用せず。

- 32 -

M	電池体の種類	24	25	26	27	28	29	30	比較例
									16
	即乾性ニル含有量 (重量%)	5	5	10	0	10	10	8	0
	重 合 度 (%)	700	1050	1500	550	510	1500	850	850
	空域体積 (ml/g)	0.021	0.023	0.032	0.038	0.019	0.033	0.038	0.038
	アクリル系樹脂の種類 および使用量	E-5	E-5	E-5	E-5	E-2	E-2	E-2	E-5
		10	10	10	10	10	10	10	10
	電池体の物性 比 重 (g/ml)	0.048	0.051	0.055	0.060	0.040	0.051	0.053	0.25
	セル状態	A	A	A	A	A	A (#1)	A (#1)	C (#2)

※1 : 発電後若干収縮あり。

※2 : 乾電池が若しく、発電後の収縮をわめて大きい。

代理人 山 本 亮 一
弁 理 士

昭 59 4.23

特許法第17条の2の規定による補正の掲載

昭和 54 年特許願第 46711 号(特開昭 55-139435 号 昭和 55 年 10 月 31 日 発行 公開特許公報 55-1395 号掲載)については特許法第17条の2の規定による補正があったので下記のとおり掲載する。 3(3)

Int. Cl.	特 別 記 号	序 列 記 号
C08J 9/12		6670-4F
C08L 27/06		6681-4J
// C08L 27/06		
33/00		

手 続 補 正 書

昭和59年 2月 6日

特許庁長官 岩 佐 和 夫 閣

1. 事件の表示

昭和54年特許願第 46711号

2. 発明の名称

全形性塩化ビニル系樹脂組成物

3. 補正をする者

出 発 点 の 関 係 特 許 出 願 人

名 称 (206) 岩佐化学工業株式会社

4. 代理人

住 所 〒100 東京都中央区日本橋大町4丁目9番地
本 姓 ビル(電話 東京(276)0854)

氏 名 弁護士(2762) 山 本 亮



5. 補正の対象

明 細 書

6. 補正の内容

1) 明細書第1ページ7～8行における「プロモトリフルオロメタン」を「プロモトリフルオロエタン」と補正する。

2) 明細書第1ページ5行における「テフタルアミド……」を「ソテフタルアミド……」と補正する。

3) 明細書第1ページ7～8行における「α,β-オキレビス(ベンゼンスルホニルヒドロリド)」を削除する。

4) 明細書第1ページ3行～第18ページ8行「なお、本発明においては、……を支持しない。」を下記のとおりに補正する。

「上記した各成分のほか必要に応じ、安定剤、赤剤、可塑剤、改質剤、阻熱剤、発泡剤、界面活性剤、酸化防止剤、帯電防止剤、顔料あるいはその他の無機物充填剤などを本発明の目的を損なわない範囲で使用することは本発明をなすものではない。すなわち、例えば、炭素粉、顔料、酸化防止剤、安定剤、可塑剤、改質剤、阻熱剤、発泡剤、界面活性剤、帯電防止剤、顔料あるいはその他の無機物充填剤などを本発明の目的を損なわない範囲で使用することは本発明をなすものではない。」

物、銅化合物などの分解助剤を併用して分解温度を低減し、塩化ビニル系樹脂の加工温度以下で分解しガスを発生するようにすることが望ましい。

本発明の組成物は以上述べた各成分で、ヘンレエミキサー、パンベラーミキサーなどの混合機を用いて混合することにより混練されるが、この混合にあたっては助剤炭化水素類の発生を防止する観点から比較的低温でそれらを混合することが望ましい。

本発明の組成物を使用して得られる成形体を製造するにあたっては、上述のようにして調製した組成物を公知の方法に従って加熱して成形させるのであるが、これにはたとえば押出成形あるいは射出成形法を用いて成形する方法、金型に組成物を充てんし加圧成形する方法などをおけることができる。」

5) 明細書第22ページ4行における「白鉛」を「白鉛」で補正する。

(15)

昭 59 4.23 発行

6) 明細表第 3 表の表 3 の下欄外における

(・ 3) の項に「……分岐形発泡剤……」

とあるのを「……分岐形発泡剤……」と修正する。